

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-241367

(43)公開日 平成5年(1993)9月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08			G 0 3 G 9/ 08	3 7 4 3 7 1 3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-329777	(71)出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22)出願日	平成3年(1991)11月19日	(72)発明者	佐野 隆之 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所化成成品工場内
(31)優先権主張番号	特願平2-320259	(72)発明者	松林 伸治 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所化成成品工場内
(32)優先日	平2(1990)11月22日	(72)発明者	中山 幸治 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所化成成品工場内
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー

(57)【要約】

【目的】 優れた転写性を有し、文字の中抜け現象の発生しない良好な画像特性を有する乾式の電子写真用トナーを提供する。

【構成】 長鎖脂肪酸金属塩で表面を被覆した微細な芯体粒子を、トナー粒子の表面に均一に付着させた電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トナー粒子の表面に、芯体粒子に長鎖脂肪酸金属塩を被覆した微粒子を付着せしめたことを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 2】 芯体粒子が、酸化亜鉛、または酸化ケイ素であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 3】 長鎖脂肪酸金属塩を構成する長鎖脂肪酸が、主鎖の炭素数が 7～31 である脂肪酸よりなることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】 トナー粒子 100 重量部に対して微粒子が 0.01～15 重量部付着されていることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真用のトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から行われている静電潜像とトナーを用いて現像する方法を大別すると、トナー及びキャリアを主体とする 2 成分現像剤を用いる現像方法とトナーのみからなる 1 成分現像剤を用いる現像方法とがあり、それらの現像方法に関しては種々提案されている。そしていずれの現像方式においても、電子写真法によって感光体上の静電潜像に現像されたトナー像は感光体に密着させたシートに転写される。転写の方法としては静電力粘着力、熱、溶媒、圧力等を利用する静電転写法、粘着転写法、圧力転写法等の方法があり、磁性トナー等に対しては磁気転写法も適用できる。一般的には、構造が簡単で電子写真装置には静電力を利用する方法が用いられており、現像されたトナー像に、転写するシートを重ね、帯電トナーを静電的に吸着させる電場を形成させることにより、トナー像をシートに転写する方式が実用化されている。この場合、シートとしては、紙、絶縁性フィルム、金属箔などが適用できる。

【0003】 静電力を利用した転写方式の例としては①コロナ転写②導電性ローラー転写③誘電性ローラー転写④ベルト転写方式等がある。静電転写の場合感光体上に形成されたトナー像は転写紙の背面からトナーと逆極性のコロナイオンを照射し、転写紙に転写する。転写はトナー電荷とのクーロン力が感光体との拘束力より勝った場合に開始する。感光体上のトナー像を 100% 転写するのが理想であるが、実際にはおよそ 90% 程度の転写効率が得られれば良い方である。

【0004】 また最近では高画質化の要求が強く、如何に忠実な転写画像を得るかに関し、複写機における工夫がされているが、感光体上でのトナー像は良好であっても転写のプロセスで画像の乱れが発生し画像欠陥が発生し易いという問題がある。例えば文字画像の中央部が感光体上に未転写の状態に残存し、転写紙上には輪郭のみ

が転写する事により、文字の中抜け現象が発生する。この文字の中抜け現象は比較的小面積の線画像または点画像部に多く、大面積の画像部ではほとんど見られない。この文字の中抜け現象のメカニズムは明確ではないが、おそらく転写紙の感光体上のトナー像との密着不良により発生するものと考えられる。すなわち線画像では潜像のエッジ効果により輪郭部のトナーの現像量が多くトナー層が厚いが、中央部は現像量が少ないためにトナー層が薄い状態になる。従って輪郭部には紙が密着しトナーは良好に転写するが、中央部は紙とのギャップが生じ、トナーが充分転写されずに感光体上に残る現象と考えられる。

【0005】 この文字の中抜け現象は紙の厚みを増すと発生頻度が多くなることがわかっている。これは転写紙の厚みが増すことにより腰が強くなり、転写紙とドラムとの密着性が悪くなるためと考えられる。また相対湿度とも関係があり湿度が高くなるほど文字の中抜け現象が激しくなる。この現象は転写紙の含水量の増加とともに紙の電気抵抗が低下するために転写効率が低下することに起因すると考えられる。

【0006】 トナーの転写効率を良くする目的で長鎖脂肪酸金属塩をトナー粒子の表面に外添するか、もしくはトナーを溶融混練して製造する際に内添するなどの方法が知られている。しかしながらこれらの方法では長鎖脂肪酸金属塩がトナー粒子の表面に露出するために、感光体からのトナーの離型性が良好となり転写効率が向上するものの、長鎖脂肪酸金属塩がトナー粒子の表面に付着することによってトナー自身の帯電特性に影響がでる場合がある。すなわち、トナーが帯電部材と摩擦帯電する際にトナー粒子表面に露出した長鎖脂肪酸金属塩がトナーの帯電性を阻害し、十分な帯電性が得られないという問題がある。

【0007】 トナーに十分な帯電を付与できない場合は、画像欠陥、例えば細線の再現不良、文字周辺の飛び散り、かぶり等が発生する。さらに長鎖脂肪酸金属塩はそれ自身凝集性が強いために粗大粒子が発生し易いのでトナーと長鎖脂肪酸金属塩の凝集体を形成し粗大粒子となる傾向がある。このような粗大粒子が存在すると感光体上に粗大粒子が付着し画像に黒点状の汚れが発生する。したがって、従来技術においては、良好な転写性と画像特性を両立させることは不可能であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は良好な転写性を有し、文字の中抜け現象のない良好な画像特性を有する電子写真用トナーを提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するために種々検討の結果なされたもので、トナー粒子の表面に、芯体粒子に長鎖脂肪酸金属塩を被覆した微粒子を付着させた電子写真用トナーである。

【0010】本発明においては、長鎖脂肪酸金属塩で表面被覆された微粒子はできるだけ粒径の小さいものが好ましく、通常0.01~1 μ mのものが用いられる。該微粒子に用いられる芯体粒子としては酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ケイ素、酸化鉄、マグネタイト、フェライト等の金属酸化物粉体、窒化硅素、窒化アルミニウム等のセラミックス、カーボン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ソーダガラス、鉛ガラス等の無機粒子、ポリアセタール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等の樹脂の粒子などが挙げられる。中でも酸化チタン、酸化ケイ素が取り扱い易い点からして好ましい。

【0011】本発明の長鎖脂肪酸金属塩を構成する長鎖脂肪酸としては、主鎖の炭素数が7~31の範囲の飽和または、不飽和脂肪酸であって、分岐鎖を有していてもよく具体的にはカプリル酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、モンタン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、エルカ酸、ソルビン酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸が挙げられる。

【0012】また、長鎖脂肪酸金属塩を構成する金属としては、アルミニウム、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、マンガン、コバルト、ニッケル、クロム、鉄、バリウム、鉛、カドミウム、錫、リチウム、銅等が挙げられる。

【0013】したがって、本発明に適用される長鎖脂肪酸金属塩としては、例えば、ラウリン酸亜鉛、ラウリン酸カルシウム、ミリスチン酸バリウム、ミリスチン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸錫、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸鉛、ペヘン酸亜鉛、モンタン酸亜鉛、モンタン酸アルミニウム、オレイン酸リチウム、オレイン酸カドミウム、オレイン酸亜鉛、リノール酸バリウム等が挙げられる。

【0014】本発明において、芯体粒子の表面に長鎖脂肪酸金属塩を被覆する方法としては、適当な攪拌機に微粒子の芯体粒子を投入し溶剤に溶解させた長鎖脂肪酸金属塩の溶液を滴下または噴霧して均一に芯体粒子の表面を該長鎖脂肪酸金属塩で被覆し、その後乾燥機中で乾燥させる方法が適用される。この際、凝集粒子が発生した場合には必要に応じて粉碎、解砕等の処置を行う。また、湿式による方法として、芯体粒子を金属水酸化物水溶液中に分散し、長鎖脂肪酸を反応させて、芯体粒子の表面に付着させることも可能である。例えば、酸化チタン、酸化ケイ素等の芯体粒子は、湿式法で製造されるので、その製造工程中で金属水酸化物と長鎖脂肪酸を反応させて製造することも可能である。

【0015】本発明においては、長鎖脂肪酸金属塩を芯体粒子100重量部に対して0.01~100重量部被

覆させ、微粒子とするのが好ましい。

【0016】また、本発明においては、トナー粒子100重量部に対して微粒子が0.01~15重量部付着させることが好ましい。この場合、15重量部以上であるとブロッキングするという問題を、また0.01重量部以下では、微粒子の効果が発現しないという問題を生じやすいので好ましくない。

10

【0017】本発明のトナー粒子に使用する結着剤樹脂は一般的にトナーの結着剤として使用されている樹脂ならばどれでも使用可能である。例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ケトン樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。スチレン系樹脂に使用するモノマーとしては具体的例として①スチレン系モノマー（スチレン、メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン等）②アクリル系樹脂に使用するモノマーとしてはアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル系モノマー（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル）が用いられる。これらの樹脂は単独あるいは複数種混合して用いることが可能であり、その組合せあるいは樹脂の分子量に関しては所望するポリマーの軟化点、ガラス転移点等に応じて適宜決定される。本発明のトナー粒子にはその他の着色剤、帯電制御剤、等の添加剤が配合されてもよい。さらに磁性トナーの場合にはマグネタイト、フェライトなどの磁性体を使用できる。

30

【0018】本発明でトナー粒子の表面に長鎖脂肪酸金属塩で被覆した微粒子を混合する手段としては、かい型攪拌機、タービン型攪拌機、ヘンシェルミキサーなどの一般的な攪拌機が適用できる。また、「オングミル（ホソカワミクロン社製）」や「ハイブリタイザー（奈良機械製作所社製）」などの表面改質機を使用してトナー粒子の表面に微粒子の1部または大部分を固着する方法も本発明に適用できる。

40

【0019】以下に実施例をもって、本発明を詳細に説明する。

[I] 長鎖脂肪酸金属塩を被覆した微粒子の製造例

(a) 微粒子Aの製造

平均粒径0.2 μ mの酸化チタンからなる芯体粒子100重量部をスーパーミキサーに投入し、ステアリン酸亜鉛50重量部をベンゼン100重量部に溶解した溶液を噴霧して攪拌し、ステアリン酸亜鉛を酸化チタン芯体粒子の表面に均一に被覆させた。その後乾燥機中で乾燥させてからジェットミルで粉碎して凝集粒子を解砕し、微粒子化し本発明で用いる長鎖脂肪酸金属塩を被覆した微粒子Aを得た。

50

【0020】(b) 微粒子Bの製造

前記(a)で用いた酸化チタンからなる芯体粒子100重量部をスーパーミキサーに投入し、ステアリン酸アルミニウム50重量部を石油エーテル100重量部に溶解した溶液を噴霧して攪拌し、酸化チタン芯体粒子の表面にステアリン酸アルミニウムを均一に付着させた。その後乾燥機中で乾燥させてからジェットミルで粉碎し凝集粒子を解砕し、微粒子化して本発明で用いる長鎖脂肪酸金属塩を被覆した微粒子Bを得た。

【0021】(c) 微粒子Cの製造

前記(b)において、ステアリン酸アルミニウム50重量部をラウリン酸亜鉛50重量部に代えた以外は同様に操作して本発明で用いる長鎖脂肪酸金属塩を被覆した微*

(a) 磁性トナーX

<配合組成>

- ・スチレン-アクリル酸エステル共重合体(三洋化成工業社製、UNI300)
(モノマー組成: スチレン/2エチルヘキシルアクリレート) 100重量部
- ・低分子量ポリプロピレン樹脂(三洋化成工業社製ビスコール660p) 2重量部
- ・マグネタイト(戸田工業社製EPT-1100) 50重量部
- ・サリチル酸誘導体の金属錯体(3,5-ジターシャリブチルサリチル酸クロム、オリエント化学社製) 2重量部

【0025】

(b) 非磁性トナーY

<配合組成>

- ・ポリエステル樹脂(日本合成化学社製HP-320) 90重量部
- ・低分子量ポリプロピレン樹脂(三洋化成工業社製ビスコール330P) 3重量部
- ・カーボンブラック(三菱化成社製#30) 5重量部
- ・ニグロシン系染料(オリエント化学社製ボントロンEX) 2重量部

【0026】上記の磁性トナーXおよび非磁性トナーYを構成する配合組成の材料を、スーパーミキサーにて混合し、エクストルーダーで熱溶媒混練したのち、ジェットミルで粉碎分級して平均粒子径が $1.2\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。

【0027】実施例1~10

磁性トナーXおよび非磁性トナーYからなるトナー粒子と前記製造例に示した微粒子A~Eを第1表に示すように組合せて攪拌機にて混合することにより、トナー粒子の表面に微粒子を付着させ本発明のトナーを作成した。なお、該トナー微粒子を付着させる際には、シリカ(商品名: R972、日本アエロジル社製)を0.5重量部併用して付着させた。得られた本発明の電子写真用トナーについて下記の評価方法にしたがい特性を評価し、その結果を第1表に併記した。

【0028】<評価方法>

評価装置: (a) 磁性トナーXに対しては、レーザービームプリンターJX9500(シャープ社)

(b) 非磁性トナーYに対しては、レーザービームプリンターJX9700(シャープ社)をそれぞれ使用し

*粒子Cを得た。

【0022】(d) 微粒子Dの製造

前記(b)においてステアリン酸アルミニウム50重量部をモンタン酸亜鉛100重量部に代えた以外は同様に操作して本発明で用いる長鎖脂肪酸金属塩を被覆した微粒子Dを得た。

【0023】(e) 微粒子Eの製造

前記(a)において酸化チタンを酸化ケイ素に代え、ステアリン酸亜鉛をオレイン酸リチウムに代えた以外は同様に操作して、本発明で用いる長鎖脂肪酸金属塩を被覆した微粒子Eを得た。

【0024】[II] トナー粒子の製造例

た。なお、評価に際しては磁性キャリアとしてコートキャリア(商品名: F141-2535、平均粒子径 $50\mu\text{m}$ 、飽和磁化 65emu/g 、パウダーテック社製)を使用し、磁性トナーXについては、磁性トナー/磁性キャリア: 20/80(重量比)の割合で、また非磁性トナーYについては、非磁性トナー/磁性キャリア: 5/95(重量比)で混合して評価用の現像剤を作成した。

転写シート: 印刷用紙(1gepa copy 80g/ m^2 、1GAPA PLUS社製)

複写枚数: 30000枚(30000枚目のものを評価)

環境条件: 23~25℃、湿度65%

【0029】<評価項目>

文字の中抜け: A4判の印刷用紙に印刷した30個の“i”文字を倍率10倍のルーペで視覚判定し、中抜けした文字の個数をカウントする。評価は下記による。

記号 中抜け文字の個数

◎ 0

○ 1~6

△ 7～12

× 13以上

画像濃度：マクベス反射濃度計（RD-914 マクベス社）による。

かぶり濃度：ハンター白色度計（日本電色工業社製）による。

*黒点状の汚れ：肉眼による視覚判定による。

記号 発生状況

○ 認められない

× 黒点状の凝集物が認められる。

【0030】

* 【表1】

実施例	トナー粒子	微 粒 子		文字の 中抜け	画 像 濃 度	かぶり 濃 度	黒点状 の汚れ
		種 類	付着量 (重量部)				
1	磁性トナーX	A	0.1	○	1.42	0.48	○
		A	0.5	◎	1.41	0.49	○
		A	1.0	◎	1.40	0.45	○
		A	2.0	◎	1.40	0.50	○
2	磁性トナーX	B	0.1	○	1.42	0.52	○
		B	0.5	○	1.41	0.53	○
		B	1.0	◎	1.41	0.57	○
		B	2.0	◎	1.40	0.42	○
3	磁性トナーX	C	0.5	○	1.40	0.57	○
		C	2.0	◎	1.40	0.50	○
4	磁性トナーX	D	0.5	○	1.41	0.48	○
		D	2.0	◎	1.40	0.44	○
5	磁性トナーX	E	0.5	○	1.42	0.58	○
		E	2.0	◎	1.40	0.51	○
6	非磁性トナーY	A	0.1	○	1.42	0.46	○
		A	0.5	◎	1.42	0.46	○
		A	1.0	◎	1.41	0.52	○
		A	2.0	◎	1.40	0.48	○
7	非磁性トナーY	B	0.1	○	1.42	0.44	○
		B	0.5	○	1.42	0.43	○
		B	1.0	◎	1.40	0.50	○
		B	2.0	◎	1.40	0.51	○
8	非磁性トナーY	C	0.5	○	1.41	0.55	○
		C	2.0	◎	1.40	0.57	○
9	非磁性トナーY	D	0.5	○	1.41	0.53	○
		D	2.0	◎	1.40	0.46	○
10	非磁性トナーY	E	0.5	○	1.41	0.51	○
		E	2.0	◎	1.41	0.54	○

注) 微粒子の付着量はトナー粒子100重量部に対する重量部を示す。

【0031】比較例

前記実施例で使用した非磁性トナーYからなるトナー粒子の表面に第2表に示した配合の組合せにて微粒子を付着させ比較用のトナーを作成した。得られた比較用の電子写真用トナーについて、実施例の評価方法（現像剤の作成方法を含む）に準じて特性を評価した結果を第2表

に示した。なお、該トナー粒子に微粒子を付着させる際は、シリカ（商品名R972、日本アエロジル社製）を0.5重量部併用した。

【0032】

【表2】

比較例	微 粒 子		文字の 中抜け	画像濃度	かぶり 濃度	黒点状 の汚れ
	種 類	付着量 (重量部)				
1	酸化チタン(日本アエロジル社製 商品名:P25)	0.5	×	1.42	0.42	○
2	酸化チタン(日本アエロジル社製 商品名:T805)	0.5	×	1.42	0.46	○
		1.0	×	1.41	0.47	○
		2.0	×	1.40	0.54	○
3	酸化チタン(テイカ社製 商品名:MT600BS)	2.0	×	1.40	0.48	○
4	ステアリン酸亜鉛	0.1	◎	1.40	0.48	×
5	ステアリン酸アルミニウム	0.1	◎	1.40	0.50	×
6	ステアリン酸亜鉛	0.1	◎	1.41	0.45	×
7	オレイン酸リチウム	0.1	◎	1.40	0.52	×

【0033】第1表から明かなとおり長鎖脂肪酸金属塩で被覆した微粒子をトナーに外添した本発明の実施例においてはいずれの場合も文字の中抜け現象の発生が無い良好な画像が得られた。これに対し、長鎖脂肪酸金属塩で被覆しない微粒子を用いた比較例の場合においては、すべて文字の中抜けが発生した。また長鎖脂肪酸金属塩を直接トナーに外添した場合(比較例4～7)には文字の中抜けは発生しなかったが、画像の白地部に黒点状の

20

からのトナーの離型性が向上し、トナーの転写効率が良好になる。すなわち、本発明では予め微細な芯体粒子の表面に長鎖脂肪酸金属塩を被覆しておきこの被覆した粒子をトナー粒子の表面に付着させることにより、均一に長鎖脂肪酸金属塩を付着させることができるので、長鎖脂肪酸金属塩の凝集体やトナーと長鎖脂肪酸金属塩の凝集体などの発生がなく、かつ上記の被覆された微粒子がトナー粒子の表面へ付着することにより、著しく流動性の良好なトナーが得られた。

【0035】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、微粒子を長鎖脂肪酸金属塩で被覆した微粒子をトナー粒子の表面に付着させているために画像濃度、かぶり濃度を良好な状態に維持しながら、転写性が良好で文字の中抜け現象の発生しない優れた画像を提供することができる。

【0034】

【作用】本発明の電子写真用トナーは長鎖脂肪酸金属塩で被覆した微粒子をトナー粒子の表面に付着させてあるので、感光体表面と現像されたトナー粒子との界面に前記長鎖脂肪酸金属塩が存在することになるので、感光体